

日 本 国 特 許 庁

09/13.12.99
09/857963

PATENT OFFICE

JP 99/6975 JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 FEB 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年12月14日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第354586号

出 願 人

Applicant (s):

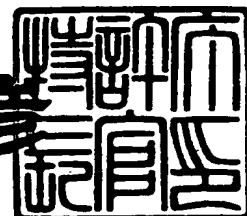
チッソ株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3094674

【書類名】 特許願

【整理番号】 730206

【提出日】 平成10年12月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A01N 25/00
C05G 3/00

【発明の名称】 被覆生物活性粒状物

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 熊本県水俣市築地 6-1-125

 【氏名】 木元 成年

【発明者】

 【住所又は居所】 熊本県水俣市築地 6-1-137

 【氏名】 高橋 厚志

【特許出願人】

 【識別番号】 000002071

 【氏名又は名称】 チッソ株式会社

 【代表者】 後藤 舜吉

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 被覆生物活性粒状物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 種以上の生物活性物質を含有する粒子の表面を、熱可塑性樹脂を含む被膜で被覆した被覆生物活性粒状物であって、該粒状物に含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の、該粒状物に対する濃度が 500 ppm 以下である被覆生物活性粒状物。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂可溶物質の該粒状物に対する濃度が 100 ppm 以下である請求項 1 に記載の被覆生物活性粒状物。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂可溶物質の該粒状物に対する濃度が 10 ppm 以下である請求項 1 に記載の被覆生物活性粒状物。

【請求項 4】 熱可塑性樹脂可溶物質が炭素系有機溶剤又は塩素系有機溶剤である請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の被覆生物活性粒状物。

【請求項 5】 炭素系有機溶剤又は塩素系有機溶剤がテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、及びトルエンから選ばれた 1 種以上である請求項 4 に記載の被覆生物活性粒状物。

【請求項 6】 生物活性物質が肥料及び農薬から選ばれた 1 種以上である請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の被覆生物活性粒状物。

【請求項 7】 熱可塑性樹脂がオレフィン重合体、オレフィン共重合体、塩化ビニリデン重合体、及び塩化ビニリデン共重合体から選ばれた 1 種以上である請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の被覆生物活性粒状物。

【請求項 8】 被覆生物活性粒状物が溶解液噴霧法で製造されてなることを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の被覆生物活性粒状物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は生物活性物質粒子の表面を、熱可塑性樹脂を含む被膜で被覆した被覆生物活性粒状物に関する。更に詳しくは、該被覆生物活性粒状物に含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の、該粒状物に対する濃度が 500 ppm 以下である被覆生物活

性粒状物に関する。

【0002】

【従来の技術】

就農人口が減少し、且つ就農者が高齢化している近年の農業環境においては、肥料や農薬をはじめとする生物活性物質の施肥や農薬散布などの農作業の省力化と効率化が求められ、樹脂や硫黄で肥料粒子を被覆した被覆肥料や、樹脂で農薬粒子を被覆した被覆農薬が開発され、その技術内容は特許などを通じて既に公開されている。

被覆肥料としては、例えば特開昭63-162593号公報には、作物の要求にあわせて肥料成分を適期に供給することができる被覆粒状尿素硝酸加里肥料が開示され、特開平4-202079号公報には、溶出開始時期が調節できる重層被覆粒状肥料が開示されている。

一方、被覆農薬としては、例えば特公昭64-5002号公報には、農薬成分の放出を徐放化した被覆粒状農薬が開示され、特開平6-9303号公報には、高吸水膨潤性物質層とオレフィン系重合体層からなる多層被膜で農薬粒剤を被覆した被覆農薬粒剤が開示されている。

【0003】

これらの被覆肥料、被覆農薬は被覆された生物活性物質の放出を徐放化するものであり、施肥や農薬散布などの農作業の省力化に有効な資材である。

特に、施用後一定期間肥料の放出が抑制された放出抑制期間（以下「d1」と記述する）と、一定期間経過後放出が持続する放出期間（以下「d2」と記述する）とからなる時限放出型の徐放機能を有する被覆肥料は、その徐放機能により、多量の該肥料を播種若しくは本圃への苗の移植と同時に施用することを可能とし、施肥の省力化を一層向上させた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら被覆肥料や被覆農薬に代表される被覆生物活性粒状物の、各活性物質の放出制御機能は極めて有効なものであるが、製造直後の放出機能（放出期間の長さ、放出速度など）と、長期保存後の放出機能との間に違いが生じ

る場合があった。つまり保存による放出機能の経時変化が生じる場合があった。このような経時変化は保管条件の影響を受け、どの程度変化するのか予測することは極めて困難であった。

該経時変化の程度が予測できない保存後の被覆生物活性粒状物を、作物の栽培に用いると、放出速度が速くなっている場合には、農作物に濃度障害が発生し、放出速度が遅くなっている場合には生物活性物質の効果が不十分となる可能性がある。

特に、時限放出型の徐放機能を有する被覆生物活性物質は、多量の該物質を一度に施用することが可能であり、該物質を一度に施用する量が多い場合には、放出機能の僅かな経時変化でも大きな損害が発生する可能性がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、保存による放出機能の経時変化が生じない被覆生物活性粒状物を開発すべく鋭意研究を行った。

その結果、1種以上の生物活性物質を含有する粒子の表面を、熱可塑性樹脂を含む被膜で被覆した被覆生物活性粒状物であって、主として被膜に含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の、該粒状物に対する濃度が500ppm以下である被覆生物活性粒状物であれば、保存による放出機能の経時変化が極めて少ないことを見出し、この知見に基づき本発明を完成させた。

【0006】

本発明は下記の(1)～(8)の構成を有する。

(1) 1種以上の生物活性物質を含有する粒子の表面を、熱可塑性樹脂を含む被膜で被覆した被覆生物活性粒状物であって、該粒状物に含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の、該粒状物に対する濃度が500ppm以下である被覆生物活性粒状物。

(2) 熱可塑性樹脂可溶物質の該粒状物に対する濃度が100ppm以下である前記第1項に記載の被覆生物活性粒状物。

(3) 熱可塑性樹脂可溶物質の該粒状物に対する濃度が10ppm以下である前記第1項に記載の被覆生物活性粒状物。

(4) 熱可塑性樹脂可溶物質が炭素系有機溶剤又は塩素系有機溶剤である前記第 1～3 項の何れか 1 項に記載の被覆生物活性粒状物。

(5) 炭素系有機溶剤又は塩素系有機溶剤がテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、及びトルエンから選ばれた 1 種以上である前記第 4 項に記載の被覆生物活性粒状物。

(6) 生物活性物質が肥料及び農薬から選ばれた 1 種以上である前記第 1～5 項の何れか 1 項に記載の被覆生物活性粒状物。

(7) 熱可塑性樹脂がオレフィン重合体、オレフィン共重合体、塩化ビニリデン重合体、及び塩化ビニリデン共重合体から選ばれた 1 種以上である前記第 1～6 項の何れか 1 項に記載の被覆生物活性粒状物。

(8) 被覆生物活性粒状物が溶解液噴霧法で製造されてなることを特徴とする前記第 1～7 項の何れか 1 項に記載の被覆生物活性粒状物。

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる生物活性物質とは、農作物、有用植物、農産物などの植物体の育成、保護の目的で用いられるものであり、使用目的に応じて増収、農作物の高品質化、病害防除、害虫防除、有害動物防除、雑草防除、更には、農作物の生育促進、生育抑制、矮化などの効果をもたらすものであって、具体的には肥料、農薬、微生物等を挙げることができる。

【0008】

肥料としては、窒素質肥料、磷酸質肥料、加里質肥料のほか、植物必須要素のカルシウム、マグネシウム、硫黄、鉄、微量元素やケイ素等を含有する肥料を挙げることができる。

具体的には、窒素質肥料として硫酸アンモニア、尿素、硝酸アンモニアのほか、イソブチルアルデヒド縮合尿素、アセトアルデヒド縮合尿素等が挙げられ、磷酸質肥料としては過磷酸石灰、熔成リン肥、焼成リン肥等が挙げられ、加里質肥料としては硫酸加里、塩化加里、けい酸加里肥料等が挙げられ、その形態としては特に限定はない。肥料の三要素の合計成分量が 30% 以上の高度化成肥料や配合肥料、有機質肥料でもよい。また、硝酸化成抑制材や農薬を添加した肥料でもよ

い。

【0009】

農薬としては、病害防除剤、害虫防除剤、有害動物防除剤、雑草防除剤、植物生長調節剤を挙げることができ、これらであればその種類に制限なく使用することができる。

病害防除剤とは、農作物等を病原微生物の有害作用から保護するために用いられる薬剤であり、主として殺菌剤が挙げられる。害虫防除剤とは、農作物等の害虫を防除する薬剤であり、主として殺虫剤が挙げられる。有害動物防除剤とは、農作物等を加害する植物寄生性ダニ、植物寄生性線虫、野そ、鳥、その他の有害動物を防除するために用いる薬剤である。雑草防除剤とは農作物や樹木等に有害となる草木植物の防除に用いられる薬剤であり、除草剤とも呼ばれる。植物生長調節剤とは、植物の生理機能の増進あるいは抑制を目的に用いられる薬剤である。

【0010】

本発明において使用する農薬は、常温で固体の粉状であることが望ましいが常温で液体であっても良い。また、本発明においては、農薬が水溶性であっても、水難溶性であっても、水不溶性のものであっても用いることができ特に限定されるものではない。

本発明に利用できる農薬として、その具体例を下記に挙げるが、これらはあくまでも例示であり限定されるものではない。また、農薬は1種であっても、2種以上の複合成分からなるものであっても良い。

【0011】

例えば、1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-ニトロイミダゾリジン-2-イリデンアミン、O, O-ジエチル-S-2-(エチルチオ)エチルホスホロジチオエート、1, 3-ビス(カルバモイルチオ)-2-(N, N-ジメチルアミノ)プロパン塩酸塩、2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ベンゾ[b]フラニル=N-ジブチルアミノチオ-N-メチルカルバマート、(2-イソプロピル-4-メチルピリミジル-6)-ジエチルチオホスフェート、

【0012】

5-ジメチルアミノ-1, 2, 3-トリチアンシュウ酸塩、O, O-ジプロピル

-O-4-メチルチオフェニルホスフェート、エチル=N-[2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチルベンゾフラン-7-イルオキシカルボニル(メチル)アミノチオ]-N-イソプロピル-β-アラニナート、1-ナフチル-N-メチルカーバメート、2-イソプロポキシフェニル-N-メチルカーバメート、ジイソプロピル-1, 3-ジチオラン-2-イリデン-マロネート、5-メチル-1, 2, 4-トリアゾロ[3, 4-b]ベンゾチアゾール、1, 2, 5, 6-テトラヒドロピロロ[3, 2, 1-ij]キノリン-4-オン、3-アリルオキシ-1, 2-ベンゾイソチアゾール-1, 1-ジオキシド、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸のナトリウム塩またはジメチルアミン塩、エチルエステル。

【0013】

2-メチル-4-クロロフェノキシ酢酸のナトリウム塩またはエチル、ブチルエステル。2-メチル-4-クロロフェノキシ酪酸のナトリウム塩またはエチルエステル。α-(2-ナフトキシ)プロピオンアニリド、S-1-メチル-1-フェニルエチル=ピペリジン-1-カルボチオアート、S-(4-クロロベンジル)-N, N-ジエチルチオカーバメート、5-ターシャリーブチル-3-(2, 4-ジクロル-5-イソプロポキシフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリン-2-オン、2-[4-(2, 4-ジクロロベンゾイル)-1, 3-ジメチルピラゾール-5-イルオキシ]アセトフェノン、4-(2, 4-ジクロロベンゾイル)-1, 3-ジメチル-5-ピラゾリル-p-トルエンスルホネート、3-イソプロピル-2, 1, 3-ベンゾチアジアジノン-(4)-2, 2-ジオキシドまたはそのナトリウム塩、2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-s-トリアジン、

【0014】

2-メチルチオ-4-エチルアミノ-6-(1, 2-ジメチルプロピルアミノ)-s-トリアジン、2-メチルチオ-4, 6-ビス(エチルアミノ)-s-トリアジン、2-メチルチオ-4, 6-ビス(イソプロピルアミノ)-s-トリアジン、1-(α, α-ジメチルベンジル)-3-(パラトリル)尿素、メチル=α-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-o-トルアート、2-ベンゾチアゾール-2-イルオキシ-N-メチルアセトア

ニリド、1-(2-クロロイミダゾ[1,2-a]ピリジン-3-イルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素、S-ペンジル=1,2-ジメチルプロピル(エチル)チオカルバマート、2-クロロ-N-(3-メトキシ-2-テニル)-2',6'-ジメチルアセトアニリド等を挙げることができる。

【0015】

更に、本発明における農薬としては植物が接触した後に、植物によって合成され、植物体内に蓄積する低分子の抗菌性物質であるファイトアレキシンを誘導する物質を挙げることができる。

【0016】

微生物としては、病原微生物の繁殖抑制効果のあるものを用いることができる。具体的にはトリコデルマ属(トリコデルマ・リグノーラム、トリコデルマ・ビイリディなど)、グリオクラディウム属(グリオクラディウム・ビレンスなど)、セファロスポリウム属、コニオシリウム属、スポリデスミウム属、ラエティサリア属などの糸状菌、アグロバクテリウム属(アグロバクテリウム・ラディオバクター)、バチルス属(バチルス・ズブチリス)、シュードモナス属(シュードモナス・セパシア、シュードモナス・グルメ、シュードモナス・グラディオリ、シュードモナス・フロルエッセンス、シュードモナス・アウレオフアシエンス、シュードモナス・プチダなど)、キサントモナス属、エルビニア属、アースロバクター属、コリネバクテリウム属、

【0017】

エンテロバクター属、アゾトバクター属、フラボバクテリウム属、ストレプトマイセス属(ストレプトマイセス・アクロモゲナス、ストレプトマイセス・ファエオパーピュレンス、ストレプトマイセス・ヒグロスコピカス、ストレプトマイセス・ニトロスポレンス、ストレプトマイセス・バーネンシスなど)、アクチノプラネス属、アルカリゲネス属、アモルフォスポランギウム属、セルロモナス属、マイクロモノスポラ属、パスチュリア属、ハフニア属、リゾビウム属、ブラディリゾビウム属、セラティア属、ラストニア属(ラストニア・ソラナセアラム)などの細菌および放線菌を挙げることができる。

【0018】

これらの中で好ましくは使用できるものは、抗菌活性物質生産菌である。具体的には抗菌物質生産能の高いシュードモナス属細菌であり、例えば抗生物質を生産する菌株としては抗生物質ピロールニトリン（対ダイコン苗立枯病菌）を生産するシュードモナス・セパシア、抗生物質フェナジンカルボン酸（対コムギ立枯病菌）やピロールニトリン、ピオルテオリン（対ワタ苗立枯病菌、キュウリ苗立枯病菌）、シアン化物（タバコ黒根病菌）、ディアセチルフ?ログルシノール（対コムギ立枯病菌）などを生産するシュードモナス フロルエッセンス、更には土壤中の鉄を病原菌に利用させず、植物にのみ利用できるようにする鉄キレート物質シデロフォア（シュードバクチン、蛍光性シデロフォア：ピオベルディン）などを生産する蛍光性シュードモナス属菌（シュードモナス・プチダ、シュードモナス・フロルエッセンスなど）を挙げることができる。

【0019】

その他の微生物としては、バクテリオシンのアグロシン 84（対根頭がんしゅ病菌）を生産するアグロバクテリウム・ラディオバクターや植物ホルモンなどの生育増進物質を生産する生育増進性根圏細菌（PGPR）として蛍光性シュードモナス（シュードモナス・プチダ、シュードモナス・フロルエッセンスなど）やバチルス属などが挙げられる。

特にCDU分解菌群（シュードモナス属、アースロバクター属、コリネバクテリウム属、アグロバクテリウム属など）やストレプトマイセス属の菌株（例えば特公平5-26462号公報に開示の微工研寄託第10533号）は土壌伝染性の病原性糸状菌に対し顕著な抑止力を有するため好ましく用いられる。

【0020】

本発明に用いる粒子の組成は、1種以上の生物活性物質を含有していれば、特に限定されるものではない。生物活性物質単独で造粒されたものであってもよく、クレー、カオリン、タルク、ベントナイト、炭酸カルシウムなどの担体や、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースナトリウム、澱粉類などの結合剤を用いて造粒したものであっても構わない。また、必要に応じ、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の界面活性剤や廃糖蜜などを含有したも

のであっても構わない。

【0021】

該粒子の造粒方法としては、押出造粒法、流動層式造粒法、転動造粒法、圧縮造粒法、被覆造粒法、吸着造粒法等を用いることができる。本発明においては、これらの造粒法のいずれを使用しても良いが、押出造粒法が最も簡易である。

【0022】

該粒子の平均粒径は特に限定されるものではないが、例えば、肥料の場合においては1.0～10.0mmであり、農薬の場合においては0.3～3.0mmであることが好ましい。これらは篩いを用いることにより、前記範囲内で任意の平均粒径を選択することができる。

【0023】

該粒子の形状は特に限定されるものではないが、時限放出型の徐放機能を発現させるためには球状のものが好ましい。具体的には、粒子の円形度合いを知るための尺度である円形度係数を用いるとよく、式 $\{(4\pi \times \text{粒子の投影面積}) / (\text{粒子投影図の輪郭の長さ})^2\}$ によって求められた値が0.7以上のものが好ましく、より好ましくは0.75以上であり、更に好ましくは0.8以上である。円形度係数の最大値は1であり、1に近づくほど粒子は真円に近づき、粒子形状が真円から崩れるに従って円形度係数は小さくなる。

円形度係数が0.7を下回る芯材が増えると、これを用いて得られる時限放出型の徐放機能を有する被覆生物活性粒状物のd1における放出抑制が不十分となり、生物活性物質の洩れを生じやすくなる傾向にあるため、本発明に用いる粒子は、全てが0.7以上のものであることが好ましいが、本発明の効果を大きく損なわない限りにおいて、下限値未満のものが若干量存在していても差し支えない。なお上記の円形度係数は、PIAS-IV（株式会社ピラス製）等の市販の測定機器を用いることにより測定することができる。

【0024】

本発明の被膜に用いる熱可塑性樹脂としては、例えば、オレフィン系重合体、塩化ビニリデン系重合体、ジエン系重合体、ワックス類、ポリエステル、石油樹脂、天然樹脂、油脂およびその変性物を挙げることができる。

【0025】

オレフィン系重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酸化炭素共重合体、ポリブテン、ブテンーエチレン共重合体、ブテンープロピレン共重合体、ポリスチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニルー酸化炭素共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタアクリル酸エステル共重合体等が例示でき、塩化ビニリデン系重合体としては、塩化ビニリデンー塩化ビニル共重合体が例示でき、ジエン系重合体としては、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、クロロプレン重合体、ブタジエンースチレン共重合体、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、スチレンーイソプレン共重合体等が例示でき、ワックス類としては、密ロウ、木ロウ、パラフィン等が例示でき、ポリエステルとしてはポリ乳酸、ポリカプロラクトンが例示でき、天然樹脂としては、天然ゴム、ロジン等が例示でき、油脂及びその変性物としては、硬化物、固形脂肪酸および金属塩等を例示することができる。

【0026】

長期にわたる徐放機能、更には時限放出型の徐放機能の達成には、粒子の表面を熱可塑性樹脂で完全に被覆し、水分の透過を極僅かに抑えることができる被膜を形成させることが必要である。つまり、ピンホールや亀裂の無い被膜を形成することが重要である。

特に、時限放出型の徐放機能において、長いd1が必要な場合には、粒子の表面に透湿性の小さな被膜を形成させることが有効である。透湿性の小さい樹脂被膜を該粒子表面に被覆することにより、外部に存在する水分を徐々に時間をかけて被膜内部の生物活性物質粒子にまで浸透させることができる。

【0027】

そのためには、オレフィン重合体、オレフィン共重合体、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデン共重合体を用いることが有効である。特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酸化炭素共重合体が最も好ましい樹脂材料として挙げることができる。これらの材料はピンホールや亀裂のない被膜が形成されれば、水分の透過量は極僅かとなる。

【0028】

更に本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、被膜に用いる熱可塑性樹脂に、フィラーや親水性付与のための界面活性剤などを添加してもよい。フィラーとしてはタルク、クレー、カオリン、ベントナイト、硫黄、白雲母、金雲母、雲母状酸化鉄、金属酸化物、珪酸質、ガラス及びアルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、澱粉等を挙げることができ、界面活性剤としては、ポリオール of 脂肪酸エステルに代表されるノニオン界面活性剤を挙げることができる。

【0029】

本発明の被覆生物活性粒状物は、1種以上の生物活性物質を含有する粒子の表面を、熱可塑性樹脂を含む被膜で被覆した被覆生物活性粒状物であって、該粒状物に含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の、該粒状物に対する濃度が500ppm以下のものであり、該粒状物は何れの方法で製造されたものであってもよい。

該粒状物は、例えば1種以上の生物活性物質からなる粒子を予め製造し、該粒子の表面を、熱可塑性樹脂を含む被膜で被覆することによって得ることが出来る。

【0030】

熱可塑性樹脂を含む被膜材料を該粒子に被覆させる方法としては、該被膜材料を熱可塑性樹脂を溶解し得る溶剤に溶解させて得られる被膜材料溶解液を、噴霧若しくは浸漬により該粒子表面に付着させ、被膜を形成させる方法（以下「溶解液噴霧法」と云う）、若しくは該被膜材料を加熱により溶融させて得られた被膜材料溶融液を、噴霧若しくは浸漬により該粒子表面に付着させ、被膜を形成させる方法（以下「溶融液噴霧法」と云う）を挙げることができる。

本発明の被覆生物活性粒状物は、どちらの方法で得られたものであっても構わないが、生産効率の高さや、得られる被膜の均一性などの面から、転動または流動状態にある該粒子に該被膜材料溶解液を噴霧により付着させ、その後に熱風に晒すことにより溶剤を蒸発させ被膜を形成させる方法が好ましく用いられる。

【0031】

該溶解液噴霧法に使用し得る被覆装置の一例について、図1に示される噴流装置を参照しながら説明する。該被覆方法においては、無機フィラー等の溶剤に不溶な被膜材料を、被膜材料溶解液中に均一に分散させるため、特に被膜材料溶解

液の攪拌を強力に行う必要がある。

この噴流装置は、噴流状態にある粒子 3 に対し、被膜材溶解液を配管 5 経由で輸送、スプレーノズル 2 により噴霧し、粒子 3 の表面に吹き付けて、該表面を被覆すると同時並行的に、高温気体を噴流塔 1 に下部からガイド管 6 へ流入させ、該高速熱風流によって、該粒子表面に付着している被膜材溶解液中の溶媒を瞬時に蒸発乾燥させるものである。

噴霧時間は被膜材料溶解液の樹脂濃度、及び該溶液のスプレー速度、被覆率等により異なるが、これらは目的に応じて適宜選択されるべきものである。

【0032】

図 1 に示した噴流装置以外の本発明に使用し得る被覆装置としては、流動層型または噴流層型の被覆装置として、特公昭 42-24281 号公報及び特公昭 42-24282 号公報に開示の、ガス体により粒子の噴水型流動層を形成せしめ、中心部に生ずる粒子分散層にコーティング剤を噴霧する装置を挙げることができ、回転型の被覆装置としては、特開平 7-31914 号公報及び特開平 7-195007 号公報に開示の、ドラムの回転によりドラム内周に具えたりフタによって粉粒体を上方に移送した後に落下させ、落下中の粉粒体表面にコーティング剤を被覆する装置を挙げることができる。

【0033】

溶解液噴霧法で本発明の被覆生物活性粒状物を得る場合、使用する溶剤は特に限定されるものではないが、被膜に用いる熱可塑性樹脂の種類毎に、各溶剤に対する溶解特性が異なることから、使用する熱可塑性樹脂に併せて溶剤を選択すればよい。

例えば、熱可塑性樹脂としてオレフィン重合体、オレフィン共重合体、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデン共重合体を用いる場合には、塩素系溶剤や炭化水素系溶剤が好ましく、その中でもテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、トルエンを用いた場合には、緻密で均一な被膜が得られることから特に好ましい溶剤である。

【0034】

本発明で云うところの熱可塑性樹脂可溶物質とは、熱可塑性樹脂を溶解する能力

を有し、且つ常温で揮発性を有する溶剤である。具体的には、溶解液噴霧法に好適な溶剤であって、塩素系溶剤や炭化水素系溶剤を挙げることができ、更に具体的には、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、トルエンを挙げることができる。

【0035】

本発明においては、被覆生物活性粒状物に含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の該粒状物に対する濃度は500ppm以下である。500ppm以下であれば、被覆生物活性粒状物を長期保存した際の放出機能の経時変化を良好に抑えることができ、より好ましくは100ppm以下であり、更に好ましくは10ppm以下である。

【0036】

時限放出型の徐放機能を有する被覆生物活性粒状物を、播種若しくは本圃への苗の移植と同時に多量施用する際には、放出機能の僅かな変化でも農作物の生育障害発生の原因となることから、経時変化の発生を特に嚴重に抑える必要がある。播種若しくは本圃への苗の移植と同時に多量施用することを目的とする時限放出型の徐放機能を有する被覆生物活性粒状物においては、熱可塑性樹脂可溶物質の該粒状物に対する濃度は10ppm以下であることが好ましい。

これら被覆生物活性粒状物に含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の濃度は、例えば、ベンゼンやノルマルヘキサン等の溶媒を用いて抽出し、ガスクロマトグラフィ（例えばECD）等の公知の分析方法で測定することができる。

【0037】

本発明品を得るためには、被覆工程終了後、熱可塑性樹脂可溶物質を被覆生物活性粒状物から除去するための脱気の工程を設けることが有効である。脱気の方法は特に限定されないが、通熱風、赤外線照射、マイクロウェーブ等により、被膜が損傷しない程度に該粒状物を加熱する方法を挙げることができる。

具体的には、該粒状物に対し、熱可塑性樹脂可溶物質を含有していない、加熱された窒素や空気等のガスを吹き付ける処理を行えばよい。

熱可塑性樹脂可溶物質をほとんど含有していないガスで処理するためには、該粒状物に吹き付けたガスを、脱気のための空間から速やかに排出すればよい。一方

、処理後のガスをそのまま循環させたり、該ガスが滞留するような構造の脱気（加熱）装置を用いた場合には、該粒状物における熱可塑性樹脂可溶物質の濃度を本発明の範囲にするのに、長時間を要するほか、脱気処理時の温度や、脱気に用いるガスに含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の濃度によっては、本発明の被覆農業生物活性物質が得られない場合がある。

【0038】

また、脱気処理を受ける際の、脱気の対象となる粒子の状態は、特に限定されるものではないが、流動若しくは転動状態にあることが好ましい。静置状態であっても脱気処理は可能であるが、熱可塑性樹脂可溶物質の濃度を本発明の範囲にするためには、長時間を要するほか、脱気時の温度や、脱気に用いるガスに含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の濃度によっては、本発明の被覆農業生物活性物質が得られない場合がある。

更に、脱気処理の際に、ピーカーのような底深の容器に該粒状物を入れて脱気処理を行った場合、また特に、ガス化した際の熱可塑性樹脂可溶物質の比重が、脱気処理の際に使用するガスの比重よりも重い場合にも、本発明の被覆農業生物活性物質が得られない場合がある。

【0039】

このときの脱気の温度は、被膜に含まれる熱可塑性樹脂の融点を $T^{\circ}\text{C}$ とした場合、 $(T-60)^{\circ}\text{C}$ 以上 $(T-5)^{\circ}\text{C}$ 未満であることが好ましい。被膜に含まれる熱可塑性樹脂が単一の場合は、該樹脂の融点を $T^{\circ}\text{C}$ とし、2種以上の場合は、それぞれの樹脂の融点を比較して高い方の樹脂の融点を $T^{\circ}\text{C}$ とする。但し、その温度条件下で脱気処理をしていて粒子同士が団粒化するなどの不都合が生じた場合には、融点が低い方の樹脂の融点以下で行うことが好ましい。樹脂の融点はDSC等公知の分析機器を用いて測定することができる。

【0040】

脱気時間は被膜の厚さ、被膜材料溶解液の濃度等により一様ではないが、好ましくは0.05～2時間である。

熱可塑性樹脂可溶物質をほとんど含有していないガスは該ガスを購入するほか、脱気処理後の排気ガスを活性炭等で熱可塑性樹脂可溶物質を分離精製しても得る

ことができる。該ガスにおける熱可塑性樹脂可溶物質の濃度は、露点以下であることが好ましい。

本発明品から脱気された熱可塑性樹脂可溶物質は、例えば冷却、圧縮や、活性炭等の吸着剤により回収することができる。従って、熱可塑性樹脂可溶物質は、廃棄物として排出されることなく、リサイクルすることにより被覆工程で再度使用できることから環境面、コスト面においても好ましい処理法であるといえる。

【0041】

前述の脱気処理は、被覆生物活性粒状物を溶解液噴霧法で得た場合に特に有効である。それは、溶解液噴霧法においては、被膜材料溶解液を得る際に、多量の熱可塑性樹脂溶解物質（溶剤）を用いることから、被覆工程終了後の該粒状物に含まれる熱可塑性樹脂溶解物質の濃度が、非常に高くなる傾向にあるからである。

【0042】

本発明品は放出特性の経時変化がほとんどないため、製造直後の製品を直ちに品質検査に供試できる。このようにして得られた品質検査データは、速やかに製造部門へフィードバックすることができ、例えば、品質管理目標値からの偏差が生じ始めた場合、その対処を少ないロスタイムで行うことができるため、本発明品は製造管理の面からも好ましい機能を有する。

【0043】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。尚、以下の実施例における「%」は特に断りがない限り「重量%」である。

1. 被覆生物活性粒状物の製造

1) 被覆生物活性粒状物の製造 A（被覆粒子 1～3 の製造）

図 1 に示される噴流層被覆装置（塔径 450 mm、高さ 4000 mm、空気噴出口径 70 mm、円錐角 50 度）を用い、生物活性粒状物として粒径 2.0～3.4 mm の粒状尿素を、表 1 に記載の被膜材料で被覆率が 12% になるまで被覆し、被覆粒子 1～3 を製造した。製造条件は以下の方法に準拠して行った。

また、被覆率は粒状肥料の重量 (A) と被膜の重量 (B) との和を 100 重量% とした被覆粒状肥料に対する被膜の重量 (A) の比率であり、算式 $[B \times 100 / (A + B)]$ で求めた値である。

被膜材料溶解液は、被膜材料を表 1 の熱可塑性樹脂可溶物質に均一に溶解、分散させ、被膜材料溶解液に対する被膜材料の濃度を 3.0 重量%にした。

一流体ノズル：出口径 0.8 mm フルコーン型

粒状肥料：10 kg

熱風温度：100~110℃

熱風風量：240 m³/hr

スプレー流速：0.5 kg/min

【0044】

【表 1】

	被膜材料								熱可塑性樹脂可溶物質
	被膜材 1		被膜材 2		被膜材 3		被膜材 4		
被覆粒子 1	PE	25	EVA	15	タルク	60	SA	0.5	テトラクロロエチレン
被覆粒子 2	ECO	40	スターチ	6	タルク	54	—	—	トルエン
被覆粒子 3	PE	39	PCL	1	タルク	60	—	—	テトラクロロエチレン
被覆粒子 4	PLA	50	—	—	タルク	50	—	—	トリクロロエチレン
被覆粒子 5	PE	32	—	—	タルク	68	—	—	テトラクロロエチレン
被覆粒子 6	PE	60	—	—	イオウ	40	—	—	テトラクロロエチレン

被膜材の数字は重量部を示す。

【0045】

PE：低密度ポリエチレン (MFR=23 g/10 min、d=0.916/cm³、融点 105℃)

EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体 (MI=20、酢酸ビニル 30 重量%)

タルク：平均粒径 5 μm

SA：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (HLB=13)

ECO：エチレン-酸化炭素共重合体 (MFR=0.75 g/10 min、C
O=0.95 重量%、d=0.93 g/cm³、融点 120℃)

スターチ：でんぷん、トウモロコシ（和光純薬工業）

PCL：ポリ-ε-カプロラクトン（ $M_n=80,000$ 、融点 60°C ）

PLA：ポリ-L-乳酸（ $M_n=60,000$ ）

イオウ：平均粒径 $10\mu\text{m}$

【0046】

2）被覆生物活性粒状物の製造B（被覆粒子4～6の製造）

図1に示される噴流層被覆装置（塔径 250mm 、高さ 2000mm 、空気噴出口径 50mm 、円錐角 50° ）を用い、生物活性粒状物として粒径 $1.4\sim 1.7\text{mm}$ の粒状農薬（ベントナイト 60 重量部、クレ- 25 重量部、三共ダイアジノン水和剤 34 （九州三共、ダイアジノン 34% ） 15 重量部）を、表2に記載の被膜材料で被覆率が 20% になるまで被覆し、被覆粒子4～6を製造した。製造条件は以下の方法に準拠して行った。

また、被覆率は粒状農薬の重量（ a ）と被膜の重量（ b ）との和を 100 重量%とした被覆粒状農薬に対する被膜の重量（ b ）の比率であり、算式 $[b \times 100 / (a + b)]$ より求めた値である。

被膜材料溶解液は、被膜材料を表2の熱可塑性樹脂可溶物質に均一に溶解、分散させ、被膜材料溶解液に対する被膜材料の濃度を 2.5 重量%にした。

一流体ノズル：出口径 0.4mm フルコーン型

粒状肥料： 3kg

熱風温度： $100\sim 110^{\circ}\text{C}$

熱風風量： $70\text{m}^3/\text{hr}$

スプレー流速： $0.2\text{kg}/\text{min}$

【0047】

【表 2】

	供試粒子	被覆後脱気処理の有無 (ガス温度)	被覆生物活性粒状物中の 熱可塑性樹脂可溶物質濃度 (ppm)	
			製造直後 または 脱気処理後	製造2週間経過後
実施例 1	被覆粒子 1	あり (65℃)	5	4
実施例 2	被覆粒子 2	あり (70℃)	3	2
実施例 3	被覆粒子 3	あり (70℃)	2	1
実施例 4	被覆粒子 4	あり (68℃)	23	18
実施例 5	被覆粒子 5	あり (50℃)	355	140
実施例 6	被覆粒子 6	あり (75℃)	8	6
比較例 1	被覆粒子 1	なし	3000	750
比較例 2	被覆粒子 2	なし	4500	600
比較例 3	被覆粒子 3	なし	3600	920
比較例 4	被覆粒子 4	なし	5500	2100
比較例 5	被覆粒子 5	なし	5200	1300
比較例 6	被覆粒子 6	なし	6700	3300

【0048】

2. 熱可塑性樹脂可溶物質の脱気

被覆生物活性粒状物の製造 A 及び B で得られた被覆粒子 1～6 を用いて、熱可塑性樹脂可溶物質の脱気処理を行った。供試ガスは空気を用い、熱可塑性樹脂可溶物質濃度は 1 ppm 未満であった。脱気処理時のガスの温度は表 2 に示した。得られた被覆粒子 1～6 からそれぞれ 500 g を用いて図 2 の脱気装置で脱気処理を行った。被覆生物活性粒状物を製造後、図 2 の脱気装置に該粒状物を投入し、熱風導入管を通して空気を装置内に入れ、30 分間通風することで脱気処理を行う。排気ガスは上方の開口部から連続的に排出され、溶剤回収装置で処理した後脱気処理用のガスとして再利用される。このようにして脱気処理することにより

、実施例 1～6 を得た。一方、脱気処理を行わない被覆粒子 1～6 を比較例 1～6 とした。

【0049】

3. 熱可塑性樹脂可溶物質濃度の測定

表 2 の実施例 1～6 と比較例 1～6 について、熱可塑性樹脂溶解物質の濃度測定を行った。比較例 1～6 については製造直後（被覆工程終了直後）、実施例 1～6 については熱可塑性樹脂可溶物質の脱気処理後に行った。これとは別に、実施例 1～6 及び比較例 1～6 を、それぞれを 100 g ずつ個々に厚さ 0.063 mm のポリエチレン製袋（商品名：リード冷凍保存するバッグ、ライオン（株））に入れて封印して 2 週間冷暗所に保存した後にも熱可塑性樹脂可溶物質濃度の測定を行った。

抽出する熱可塑性樹脂可溶物質がテトラクロロエチレン、トリクロロエチレンの場合には、抽出用溶媒としてベンゼンを用い、抽出する熱可塑性樹脂可溶物質がトルエンの場合には、ノルマルヘキサンを用い、実施例 1～6 及び比較例 1～6 のそれぞれ 0.5 g を、該抽出用溶媒 50 ml に 1 週間、常温で浸漬し、熱可塑性樹脂可溶物質を抽出させることによって分析試料を調整した。

該分析試料をガスクロマトグラフィー（検出器：ECD（抽出用溶媒：ベンゼン）、FID（抽出用溶媒：ノルマルヘキサン））によって熱可塑性樹脂可溶物質を分析し熱可塑性樹脂可溶物質濃度を得た（表 2）。

【0050】

4. 性能評価試験

性能評価試験は下記 A 及び B の方法で行い、比較例 1～6 は製造直後（被覆工程終了直後）、実施例 1～6 は熱可塑性樹脂可溶物質の脱気処理後の被覆生物活性粒状物を供試した。これとは別に、実施例 1～6 及び比較例 1～6 を、それぞれを 100 g ずつ個々に厚さ 0.063 mm のポリエチレン製袋（商品名：リード冷凍保存するバッグ、ライオン（株））に入れて封印して 2 週間冷暗所に保存後、前述と同様に性能評価試験に供試した。

1) 性能評価試験 A

実施例 1～3 及び比較例 1～3 のそれぞれ 10 g を 200 ml 水中に浸漬して

25℃に静置し、所定期間経過後肥料と水とに分け、水中に溶出した尿素を定量分析により求める。肥料には新水200mlを入れて再び25℃に静置し、所定期間経過後同様の操作を行う。このような動作を反復して水中に溶出した尿素の溶出累計と日数の関係をグラフ化して溶出速度曲線を作成し、グラフから溶出累計が10%に到達する日数(d1)を読みとった。その結果を表3に示した。

【0051】

2) 性能評価試験B

試験は、供試サンプルの被膜に亀裂が入り、被膜が破壊されることにより、内部の農業粒子が外部に10%放出されるまでの時間を測定したものである。

水を1.5ml入れたキャップ付試験管(12mm×72mm)に、実施例4～6、比較例4～6をそれぞれ該試験管1本当たり1粒投入しキャップをした。これを実施例4～6、比較例4～6それぞれ100管(粒)用い、水温20℃一定の条件下でそれぞれ被覆農業の崩壊の個数をカウントした。観察は試験開始から毎日行った。得られた結果から放出累計と日数の関係をグラフ化して放出速度曲線を作成し、グラフから溶出累計が10%に到達する日数(d1)を読みとった。その結果を表3に示した。

【0052】

【表 3】

	性能評価試験	
	製造直後	製造2週間経過後
	d1 (日)	d1 (日)
実施例 1	8	9
実施例 2	40	39
実施例 3	199	203
実施例 4	10	10
実施例 5	30	32
実施例 6	98	95
比較例 1	4	7
比較例 2	22	31
比較例 3	133	160
比較例 4	3	6
比較例 5	4	13
比較例 6	30	65

d1 : 10%溶出に要する日数 (日)

【0053】

表 3 の結果からも明らかな様に、実施例 1 ～ 6 は 2 週間保存下後の放出機能における経時変化は極僅かであったのに対し、比較例 1 ～ 6 においては著しい経時変化が認められた。

【0054】

【発明の効果】

本発明の被覆生物活性粒状物は以下の効果がある。

保存中の放出機能の経時変化が少なく、安定した品質を保てる。

(1) により、製造後直ちに評価できるため、結果を速やかに製造に反映できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

噴流層被覆装置の断面図

【符号の説明】

噴流塔

スプレーノズル

粒状物

熱風温度

被膜材料導入管

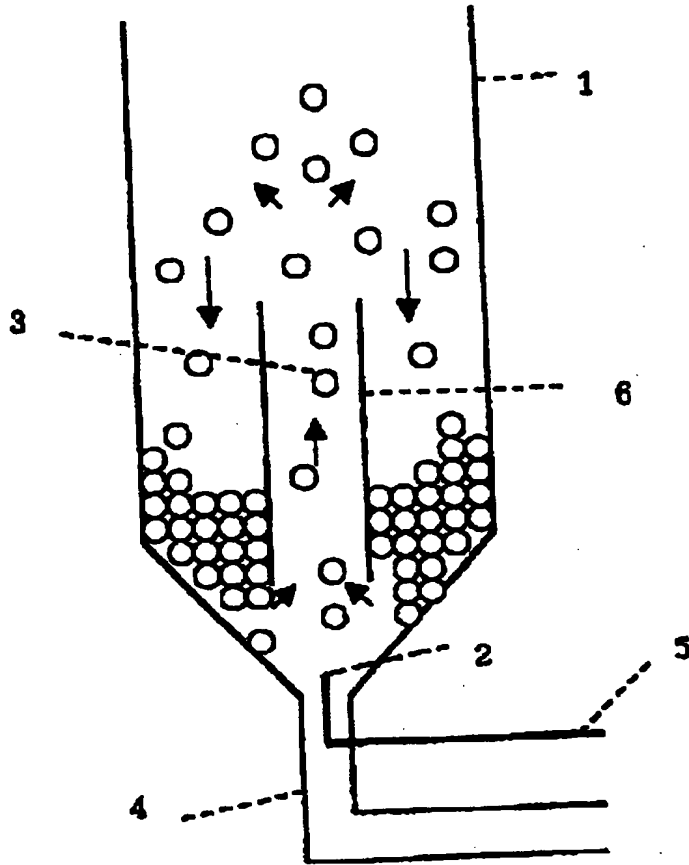
ガイド管

【図 2】

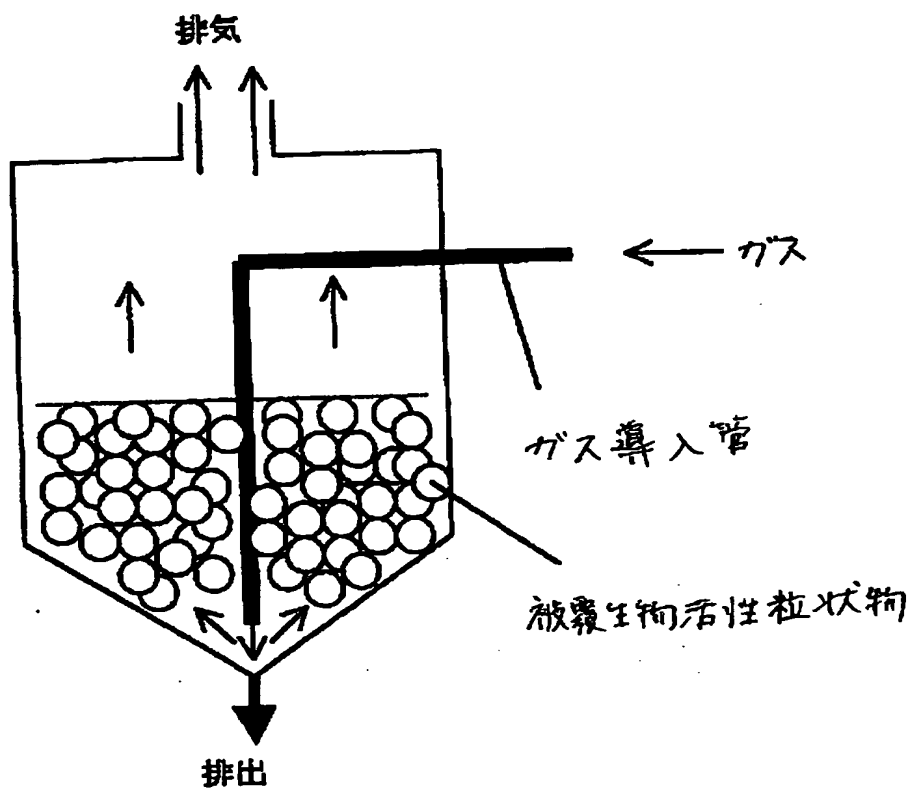
脱気処理装置図

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存による放出機能の経時変化が生じない被覆生物活性粒状物を提供すること。

【解決手段】 1種以上の生物活性物質を含有する粒子の表面を、熱可塑性樹脂を含む被膜で被覆した被覆生物活性粒状物であって、該粒状物に含まれる熱可塑性樹脂可溶物質の、該粒状物に対する濃度が500ppm以下である被覆生物活性粒状物。

【効果】 保存中の放出機能の経時変化を抑えることができる。

【選択図】 なし

特平10-354586

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002071]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

氏 名 チッソ株式会社